

## 2.5. Распределение Больцмана.

### 2.5.1. Распределение Максвелла-Больцмана

В § 2.1 настоящей главы мы писали, что для классической подсистемы полная энергия равна сумме кинетической и потенциальной (см (2.1.15) – (2.1.17)):  $E = K + U$ . И поскольку кинетическая энергия является функцией скоростей, а потенциальная энергия – функцией координат, то вероятность иметь для подсистемы полную энергию  $E$  равна произведению вероятностей:

$$dP(E) = dP(K)dP(U) \quad (2.5.1)$$

Если в качестве подсистемы выбираем одну частицу, то для одной частицы имеем следующее распределение по энергиям:

$$dP(E) = A \exp \left\{ - \frac{\frac{p^2}{2m} + U(x, y, z)}{T} \right\} dp_x dp_y dp_z dx dy dz \quad (2.5.2)$$

Формула (2.5.2) определяет *распределение Максвелла-Больцмана*.

### 2.5.2. Распределение Больцмана.

В классической физике в силу независимости событий вероятность иметь для молекул определенные значения кинетической и потенциальной энергий определяется произведением вероятностей иметь эти значения (2.5.1). Тогда можно рассматривать отдельно распределение частиц по объему во внешнем потенциальном поле  $U(x, y, z)$ :

$$dP(U) = B e^{-\frac{U(x,y,z)}{T}} dx dy dz, \quad (2.5.3)$$

Это соотношение дает вероятность того, что частица обладает потенциальной энергией  $U(x, y, z)$  и находится в элементе объема  $dV = dx dy dz$  вблизи точки с координатами  $(x, y, z)$ . Так как вероятность можно определить через отношение числа частиц, которые попадают в этот объем к полному числу частиц

$$dP(U) = dP(x, y, z) = \frac{dN}{N},$$

то число молекул в объеме  $dV$  определяется формулой:

$$dN_{x,y,z} = N \cdot B \exp \left\{ - \frac{U(x, y, z)}{T} \right\} dx dy dz \quad (2.5.4)$$

Смысл множителя  $N \cdot B$  легко понять, если рассматривать *число частиц в единице объема*, т.е. плотность (концентрацию) числа частиц:

$$\frac{dN_{x,y,z}}{dx dy dz} = n(x, y, z) = N \cdot B e^{-\frac{U(x,y,z)}{T}} \quad (2.5.5)$$

Тогда из (2.5.5) видно, что произведение  $NB$  равно плотности числа частиц, где потенциальная энергия равна нулю  $U = 0$ . Обозначим эту плотность  $n_0$ :

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{U(x,y,z)}{T}} \quad (2.5.6)$$

Эта формула носит название *распределения Больцмана*, она определяет концентрацию числа частиц в различных областях пространства, характеризующихся своим значением потенциальной энергии.

**Примечание 1:** Если отсчет по энергии идет от пространственной точки, где  $U = U_0$ , тогда распределение Больцмана имеет вид:

$$n(x, y, z) = n_0 \exp \left\{ - (U(x, y, z) - U_0) / T \right\} \quad (2.5.7)$$

**Примечание 2.** *Людвиг Больцман, австрийский физик - теоретик, 1844-1906 г.г.,*

### 2.5.3. Примеры применения распределения Больцмана.

1). *Распределение частиц в сосуде по высоте в однородном поле тяжести* (рис. 5.1) Будем считать, что ускорение свободного падения у поверхности Земли постоянно:  $g = const$ , а температура не меняется по высоте:  $T = const$ . Напомним, для Земли однородное поле тяжести получаем для небольших высот  $h$  относительно поверхности Земли, когда  $h \ll R_3$  ( $R_3$  – радиус Земли). Тогда потенциальную энергию молекулы в поле гравитационном поле Земли раскладываем в ряд по степеням отношения  $h/R_3$ :

$$U(r) = -\gamma \frac{Mm}{r} = -\gamma \frac{Mm}{R_3 + h} \approx -\gamma \frac{Mm}{R_3} + \gamma \frac{Mm}{R_3^2} h = U(0) + \gamma \frac{Mm}{R_3^2} h$$

$$U(h) - U(0) = \gamma \frac{Mm}{R_3^2} h = mgh \quad (2.5.8)$$

Здесь  $M$  – масса Земли, а  $m$  – масса молекулы,  $\gamma$  – гравитационная постоянная. Тогда подставляя в (2.5.7), получаем известную *формулу Больцмана*, определяющую зависимость концентрации молекул от высоты:

$$n(h) = n(0) \exp\left\{-\frac{mgh}{T}\right\} = n(0) \exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} = n(0) \exp\left\{-\frac{\mu gh}{RT_k}\right\} \quad (2.5.9)$$

Здесь  $n(0)$  – концентрация молекул у поверхности Земли (или дна сосуда),  $\mu$  – молярная масса газа ( $\mu = mN_A$ ),  $R$  – универсальная газовая постоянная, которая определяется через постоянную Больцмана и число Авогадро:  $R = kN_A$ .

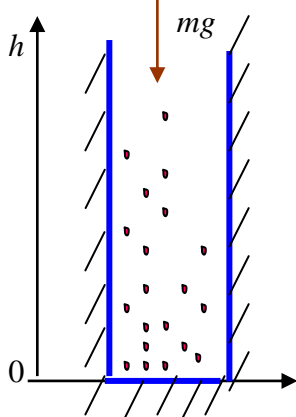


Рис. 5.1.

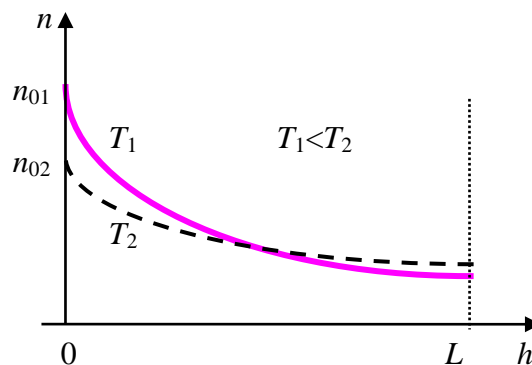


Рис. 5.2.

Итак, концентрация частиц убывает с высотой  $h$  (рис. 5.2), причем концентрация более тяжелых частиц убывает с высотой быстрее. Последнее обстоятельство создает подъемную силу – силу Архимеда – для более легких объектов относительно воздуха (воздушные шары, аэростаты, дирижабли).

Воспользовавшись известной формулой, связывающей концентрацию и давление для идеального газа:

$$p = nkT$$

получаем *барометрическую формулу Больцмана*:

$$p = p_0 \exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} \quad (2.5.10)$$

Для сосудов конечного объема распределение молекул по высоте сосуда становится более равномерным для более высоких температур (см рис. 5.2). При этом полное число частиц в сосуде  $N$  постоянно и определяется выражением:

$$\Delta S \int_0^L n_0 \exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} dh = N. \quad (2.5.11)$$

Здесь  $\Delta S$  – площадь сечения сосуда, а  $L$  его полная высота.

2). *О распределении молекул в атмосфере планет*. Потенциальная энергия молекул в гравитационном поле планеты равна:

$$U(h) = -\gamma \frac{Mm}{R_n + h},$$

где  $M$  и  $R_n$  масса и радиус планеты, соответственно. В равновесном состоянии ( $T = const$ ) получаем следующее распределение концентрации молекул:

$$n = n_0 \exp\left\{-\frac{1}{T} \left(-\gamma \frac{Mm}{R_n + h} + \gamma \frac{Mm}{R_n}\right)\right\}. \quad (2.5.12)$$

Однако прямое применение этой формулы для рассмотрения распределения атмосферы в гравитационном поле планет противоречиво. Если бы это распределение было справедливо на всех расстояниях от планеты, то на больших расстояниях от поверхности планет, т.е. при  $h \rightarrow \infty$ , мы бы получили следующее выражение для концентрации молекул:

$$n(\infty) = n_0 \exp\left\{-\gamma \frac{Mm}{R_n}\right\}. \quad (2.5.13)$$

Таким образом, для равновесного состояния газа в гравитационном поле получаем *конечное значение* концентрации молекул на бесконечности. Однако, в действительности такое невозможно, т.к. объем вокруг планеты бесконечен и, следовательно, число частиц должно быть тоже равно бесконечности. Поскольку общее число молекул в атмосфере планет ограничено, то равновесие может быть лишь при  $n(\infty) = 0$ , что не получается из формул (2.5.12)-(2.5.13), или как следует из (2.5.13) при  $n_0 = 0$ . Последнее соотношение означает отсутствие атмосферы у планеты. Таким образом, из (2.5.13) получаем, что у планеты не может быть атмосферы, находящейся в равновесии.

Получаем важный вывод: *невозможность существования равновесного состояния* планетной атмосферы. Это связано с тем, что разность потенциальной энергии молекулы в поле тяготения планеты на поверхности и на бесконечности остается конечной.

3). *Распределение частиц во вращающемся сосуде*. Имеем сосуд длины  $L$ , который вращается с угловой скоростью  $\omega$  вокруг одного из его оснований (рис. 5.3). Сила инерции, действующая на молекулу массы  $m$ , находящуюся на расстоянии  $r$  от основания (оси вращения), определяется

$$F = m\omega^2 r,$$

а потенциальная энергия молекулы (центробежная энергия) равна

$$U(r) = -\frac{m\omega^2 r^2}{2}.$$

Тогда распределение частиц как функция расстояния от оси вращения имеет вид:

$$n(r) = n_0 \exp\left\{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT_k}\right\} \quad (2.5.14)$$

Таким образом, из (2.5.14) получаем, что концентрация молекул растет с радиусом  $r$  и достигает максимального значения у противоположного основания, т.е. на расстоянии  $L$  (рис. 5.3). Ясно также, что чем выше температура, тем распределение молекул становится более равномерным по длине сосуда. Концентрация молекул у оси вращения  $n_0$  ( $r \sim 0$ ) также зависит от

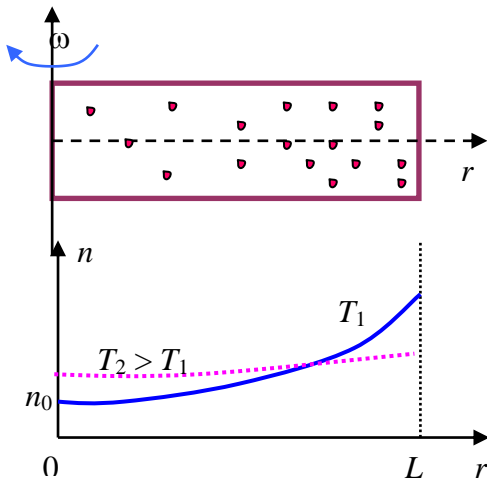


Рис. 5.3.

температуры как показано на рис. 5.3, т.к. полное число частиц в сосуде неизменно. Следует отметить, что распределение зависит от массы молекул, что можно использовать для разделения газов по массам молекул.

#### 2.5.4. Средняя энергия, приходящаяся на колебательную степень свободы.

Распределение Максвелла-Больцмана позволяет получить среднюю энергию, приходящуюся на колебательную степень свободы. В этом пункте мы подтвердим теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы, а с другой стороны, получим в дальнейшем теплоемкость твердых тел при высоких температурах  $T$ , при которых применимо классическое описание.

Равновесное состояние кристалла – периодическое расположение атомов в пространстве. Однако, атомы не находятся в покое, они совершают малые тепловые колебания относительно положений равновесия. Пусть колебания совершаются вдоль оси  $Ox$ , тогда энергия такого осциллятора равна:

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \quad (2.5.15)$$

где  $m$  – масса атома,  $\kappa$  – упругая постоянная. Статистическое описание атомов с энергией  $E$  можно вести с помощью распределения Максвелла-Больцмана, которое для одного одномерного осциллятора имеет вид:

$$dP = A \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dv_x dx \quad (2.5.16)$$

Здесь  $A$  – нормировочная постоянная, она состоит из произведения 2-х постоянных:  $A = A_1 A_2$ , которые равны соответственно:

$$A_1 = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2}, \quad A_2 = \left(\frac{\kappa}{2\pi T}\right)^{1/2}. \quad (2.5.17)$$

Найдем среднюю энергию тела, испытывающего колебания вдоль оси  $x$ , по стандартным формулам:

$$\begin{aligned} \langle E_x \rangle &= A_1 A_2 \int \left( \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \right) \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2 + \kappa x^2}{2T}\right) dv_x dx = \\ &= A_1 A_2 \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dx + A_1 A_2 \frac{\kappa}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dx \end{aligned}$$

Второй интеграл в первом слагаемом есть по сути нормировочный интеграл и равен  $(A_2)^{-1}$ . То же относится к первому интегралу во втором слагаемом, который равен  $(A_1)^{-1}$ . Другие интегралы вычисляются по известным формулам из Приложения 1 §2.2. Они равны:

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{m}\right)^{3/2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{\kappa}\right)^{3/2} \quad (2.5.18)$$

Далее, подставляя все это в выражение для средней энергии, получаем:

$$\langle E_x \rangle = \frac{m}{2} \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{m}\right)^{3/2} + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{\kappa}{2\pi T}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{\kappa}\right)^{3/2} = \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}T = T = kT_k \quad (2.5.19)$$

Итак, на 1 колебательную степень свободы приходится энергия, равная  $T = kT_k$ . Из расчета видно, что  $T/2$  возникла из-за усреднения кинетической энергии колебательного движения, а  $T/2$  – из-за потенциальной энергии колебательного движения. Вспомним, что при рассмотрении колебаний мы также получали, что полная энергия осциллятора состояла из суммы средних значений кинетической и потенциальной энергий.

В этом пункте мы окончательно доказали теорему *о равномерном распределении энергии по степеням свободы*. Согласно этой теореме на каждую колебательную степень свободы приходится энергия, равная  $T$ . Ранее в §2.3 показали, что на поступательную (или вращательную) кинетическую энергию приходилась энергия, равная  $T/2$ .